



TITLE:

多官能基性化合物の位置選択的分子変換

AUTHOR(S):

上田, 善弘

CITATION:

上田, 善弘. 多官能基性化合物の位置選択的分子変換. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2018, 2017: 17-17

ISSUE DATE:

2018-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/230720>

RIGHT:

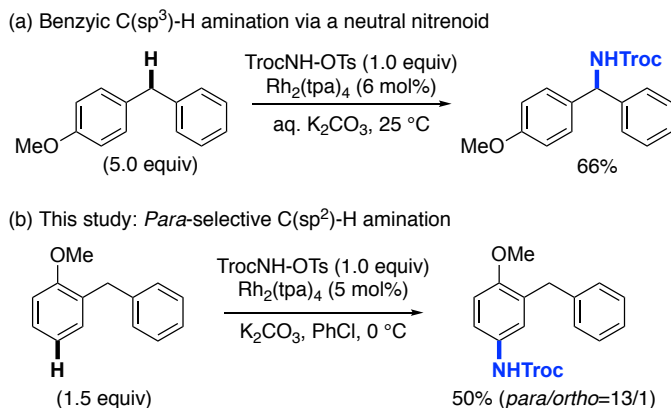
多官能基性化合物の位置選択的分子変換

Site-Selective Molecular Transformation of Multi-Functionalized Compounds

京都大学化学研究所 精密有機合成化学研究領域 上田 善弘

研究成果概要

窒素官能基は医薬品や天然物の生物活性や、機能性材料の機能発現に関わる重要な官能基である。近年、最も直接的な窒素官能基導入法として、C-H アミノ化反応が活発に研究されている。ロジウム二核錯体はナイトレノイドを形成することで、C(sp³)-H アミノ化反応を進行させることが古くから知られており、天然物合成にも広く利用されてきた (Scheme 1a)。本研究では C(sp³)-H 存在下、アルコシアレーンの分子間 C(sp²)-H アミノ化がパラ位選択的に進行することを見出した (Scheme 1b)。本反応はベンゼン環のみならず、ピリジンやピリミジン等のヘテロ環化合物においてもアルコシ基パラ位選択的に進行した。また、多数の C(sp³)-H 結合を有する代表的なホスト分子として知られる、カリックスアレーン誘導体の直接的かつ位置選択的 C(sp²)-H アミノ化を行うことができた。本反応が化学選択的かつ位置選択的に進行する要因を探るべく、反応機構解析を行った。速度論的同位体効果およびラジカルプローブ実験から本反応がロジウムナイトレノイドに対する芳香族求電子置換反応によって進行することが示唆された。そこで、DFT 計算によって遷移状態探索を行うと、活性化エネルギーは 11.3 kcal/mol とそれほど高い障壁を有していないことがわかり、本経路の妥当性を示すことができた (Figure 1)。多官能基性天然物等の直接的かつ位置選択的 C-H アミノ化への展開が期待される



Scheme 1. Dirhodium-Catalyzed C-H Amination

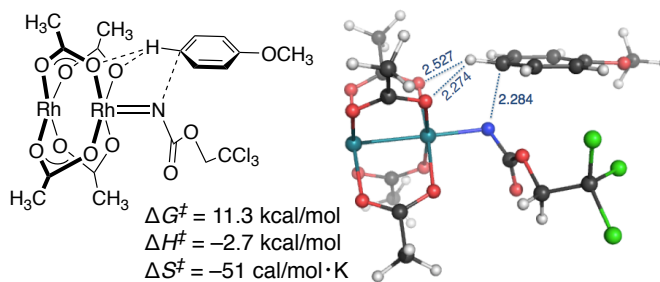


Figure 1. A Proposed Transition State

発表論文(謝辞あり)

K. Arai, Y. Ueda, K. Morisaki, T. Furuta, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Kawabata, *Chem. Commun.*, in press. DOI:10.1039/C7CC09952E